

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-27707

⑬ Int. Cl.

G 03 F 1/00
H 01 L 21/30

識別記号

G C A
3 0 1

庁内整理番号

V-7204-2H
P-7376-5F

⑭公告 昭和63年(1988)6月3日

発明の数 1 (全5頁)

⑮発明の名称 光透過性に優れたフォトマスク用防塵カバー

前置審査に係属中

⑯特 願 昭58-189892

⑰公 開 昭60-83032

⑱出 願 昭58(1983)10月13日

⑲昭60(1985)5月11日

⑳発 明 者 福 光 保 典 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

㉑発 明 者 河 野 満 男 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

㉒出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

審 査 官 石 井 良 和

㉓参考文献 特開 昭55-69142 (JP, A) 特開 昭57-46243 (JP, A)
特公 昭54-28716 (JP, B2) 特公 昭56-39656 (JP, B2)

1

㉔特許請求の範囲

1 10 μ mの膜厚みに於いて、240nmから290nmの波長の光に対する平均光線透過率が90%以上であり、かつ290nmから500nmの波長の光に対し93.5%以上の平均光線透過率を有する下記(1)の弗素系重合体からなる薄膜をフレームにシワなく固着せしめた光透過性に優れたフォトマスク用防塵カバー。

(1) テトラフロロエチレンの含量が37~48重量%、ヘキサフロロプロピレンと弗化ビニリデンの合計含量が52~63重量%であり、ヘキサフロロプロピレンと弗化ビニリデンの含量比が2.3:1~1:1であるテトラフロロエチレン、ヘキサフロロプロピレン、弗化ビニリデンの三元共重合体。

発明の詳細な説明

(産業上の技術分野)

本発明は遠紫外線透過性に優れたフォトマスク用防塵カバーに関する。

(従来技術と問題点)

近年の大規模集積回路の高密度は、著しいものがあり、現在では2~3 μ mの画線巾であるものが、更に1 μ m程度の極めて細いものが要求されるようになってきている。この様に画線巾が細くなるにつれ、フォトマスク上のゴミが大きな問題とな

2

り、数 μ mの目に見えないゴミがフォトマスクの画像上に存在しても、プロジェクション、ステツパー等の露光装置でウエハ上のレジストに投影・露光する際に、画像とともにゴミが転写されてしまう為、回路の短絡・断線が起つてしまう。この様なゴミを防止する為、露光は全てクリーンルーム内で行なわれているものの、作業者・装置から発生するゴミを零とすることは不可能の為、完璧なる対策とはなっていない。

そこで、フォトマスク上に透明なカバーをし、フォトマスク上の回路画像部分に直接ゴミが付着するのを防止する方法が最近採用されてきている。この方法は、フォトマスクから数mm離れた位置に透明な薄膜を設置することにより、ゴミはこの薄膜上に付着する為、フォトマスクの回路画像をウエハ上のレジストに結像させるに際し、ゴミは結像されないことを原理としている。この方法によれば、クリーン度が若干悪い環境に於いても、ゴミはこの薄膜上にしか付着せず、回路の短絡・断線等による不良化が大巾に減少し、大規模集積回路装置上非常に有用なものとなる。

この薄膜はフォトマスクから数mm離れた位置に設置する為、通常アルミフレームに張つたものをフォトマスクに粘着させ使用しており、この発明ではフォトマスク用防塵カバーと呼ぶこととす

る。

かかる防塵カバーに用いられる薄膜は、フォトマスク上の回路画像をヒズミなくウェハ上のレジストに結像させる為、ゴミ等異物の無いことは勿論のこと、膜厚みの均一性が必要であり、膜厚みのバラツキを極力小さくすることが必要とされ、現在用いられているニトロセルロース防塵カバーにあつては膜内のバラツキを±2%以内としている。一方、薄膜のもう一つの重要な要求特性は露光する光の透過性である。光の透過性は露光時間と関連し、薄膜の光の透過性が良好なほど露光時間は当然短かくて済む為生産性が向上する。半導体製造は極めて多量の為、露光時間のわずかな短縮が極めて有用なものとなるので、薄膜の光の透過性は1%でも高いものが望まれる。ニトロセルロース薄膜の場合には、350nmから450nmの光に対して、膜厚みを薄くしても92%の透過率が限度であり、薄くすることにより膜は弱くなり防塵カバー取扱いに注意をはらわなければならない。又、集積回路の高密度化に伴ない、画線巾が1μm程度となると、現在使われている350nmから450nmの波長の光での露光では十分なる解像力が得られず、より短波長の光である240nmから290nmの遠紫外線を用いることが必要となるが、現行のニトロセルロース薄膜では300nm以下の波長域では光の透過率が急激に低下するとともに、紫外線による膜の劣化が著しく、もはや使用することは出来ない。

(問題点解決の手段とその効果)

そこで本発明者らは、遠紫外線の透過率に優れ、かつ350~450nmの紫外線に於いてもより透過性の優れた薄膜を開発すべく種々検討の結果、本発明に到つた。

即ち、本発明は10μmの膜厚みに於いて、240nmから290nmの波長の光に対する平均光線透過率が90%以上であり、かつ290nmから500nmの波長の光に対し93.5%以上の平均光線透過率を有する下記(1)の非素系重合体からなる薄膜をフレームにシワなく固着せしめた光透過性に優れたフォトマスク用防塵カバー

- (1) テトラフロロエチレンの含量が37~48重量%、ヘキサフロロプロピレンと弗化ビニリデンの合計含量が52~63重量%であり、ヘキサフロロプロピレンと弗化ビニリデンの含量比が

2.3:1~1:1であるテトラフロロエチレン、ヘキサフロロプロピレン、弗化ビニリデンの三元共重合体

を提供する。

- 5 以下、本発明を更に詳細に説明する。

フォトマスク用防塵カバーの要部をなす薄膜の光透過性を優れたものとするには、薄膜の光に対する散乱、反射、吸収を抑えれば良い。

- 散乱は、薄膜内の光線の波長程度以上の大きさのゴミ、汚れ、及び結晶に起因するものであり、ゴミ、汚れについては重合体を濾過等の従来技術で精製することにより取除くことが出来るものの、結晶については、結晶性の重合体については、急冷等の手段を講じても完全にはなくならない事が多いので、非晶性の重合体を用いることの方が好ましい。この点に関しては、現行のニトロセルロースは非晶性の重合体の為優れたものである。

- 一方反射は、反射光量はその重合体の屈折率に起因するものであり、屈折率が高いほど反射光量は多くなる。現行のニトロセルロースは屈折率が1.5程度である為、その反射光量は8%程度となる。この反射光量を減らす為、現行のニトロセルロース膜にあつては、膜厚みを2.85μmなり0.865μmなりに厳密に制御して、表面の反射光と裏面の反射光を相殺することにより反射光を減ずる方法をとっているが、この方法は膜厚みを極めて正確に制御することが必要となる為、製造が難しく、それ故製造の比較的容易な膜厚みの薄いものしか出来ない。

また吸収は、重合体の性質によるものであり、現行のニトロセルロース膜にあつては、300nm以下の波長域に大きな吸収がある為本発明の目的には使用することが出来ない。

- 35 そこで本発明者らは、240~500nmの紫外線領域に殆ど吸収がなく、屈折率が低く、非晶性の重合体を開発すべく種々検討した結果、本発明のテトラフロロエチレン、ヘキサフロロプロピレン、弗化ビニリデンよりなる三元共重合体であつて、40 テトラフロロエチレンの含量が37~48重量%、ヘキサフロロプロピレンの弗化ビニリデンの合計含量が52~63重量%であり、ヘキサフロロプロピレンと弗化ビニリデンの含量比が2.3:1~1:1であり、10μmの膜厚みに於いて240nm~290nm

の波長の光に対する平均透過率が90%以上であり、かつ290nm～500nmの波長の光に対し93.5%以上の平均透過率を有し、屈折率が1.42以下である弗素系重合体（以下、本弗素系重合体と略す）を見出した。

本弗素系重合体は、230nm以下にしか殆んど吸収がなく、また、屈折率は1.42以下と低く、融点が観察されない非晶性の重合体である。

弗素系重合体は一般に屈折率が低く、紫外線透過性に優れた重合体であることは公知であるが、通常知られているテトラフロロエチレンとヘキサフロロプロピレンの共重合体、テトラフロロエチレンとパーフロロアルキルビニルエーテルとの共重合体等は結晶性の重合体の為、急冷等の方法によっても240～290nmの遠紫外線領域において散乱のない薄膜を作るのは容易ではない。これに対して、本弗素系重合体は240～290nmの遠紫外線領域において吸収がなく非晶性である為、通常の方法で膜を作っても散乱による光線透過率の低下も観測されない。

更に、本弗素系重合体は屈折率が1.42以下と低いため、290nm～500nmの波長の光に対して、10μmという防塵カバーの薄膜としては厚いものにして、その平均透過率は93.5%以上と極めて優れたものとなる為、膜厚みの厳密な設定が不要で、かつ膜厚みを厚くすることにより、強度の強い防塵カバーを提供することができる。

又、薄膜の屈折率が低いことは、防塵カバーを装置したフォトマスクを露光装置にセットし露光する際に生じる光路差を減少させる上でも有効である。即ち、防塵カバーが装置された露光装置にあつては、フォトマスクの画像をウエハ上のレジストに結像させる際、この薄膜を光が透過する時光が屈折される為、透過後の光の光路は防塵カバーがない場合の光路よりズレ、その結果、結像される位置が若干ズレるいわゆる光路差を生じる。その値は、防塵カバーの膜厚みと屈折率により規定されるので、本発明の屈折率1.42以下のものを使用することにより、光路差を減少させることが出来るか、又、同じ光路差が良ければ膜厚みの厚い防塵カバーとすることが出来る。

以上の通り、本発明により、240nmの遠紫外線領域から、500nmまでの広い紫外線領域にわたり優れた光透過性を有するフォトマスク用防塵

カバーが得られる。

本発明のフォトマスク用防塵カバーの製造方法としては、溶液キャスト法及び溶融押出し法により製造出来る。溶媒に溶解しうる弗素系重合体にあつては、溶媒に適当量の弗素系重合体を溶解し、平滑基板上にスピンコーターを利用して塗布するなり、ナイフコーターで塗布する方法等で一厚みの膜を形成せしめ、ついで、フレームをこの膜に固着後、基板よりハク離させる方法、及び当該重合体の溶媒に溶解しないベースポリマーフィルム上にキャスト成膜し、フレームを固着後、当該重合体を溶解させない溶媒で、ベースポリマーフィルムを溶解除去する方法等によりフォトマスク用防塵カバーが製造出来る。

又、溶媒に溶解しない弗素系重合体にあつては、溶融させて成膜する方法、例えば、Tダイ法、インフレーション法等により薄膜を製造後この薄膜を切り取りフレームにシワなく張り固着させる方法等によりフォトマスク用防塵カバーを製造出来る。

(実施例)

以下、実施例にて本発明を更に詳細に説明する。

尚、実施例、比較例に於いて、膜の厚みの測定は、下記により行なつた。

薄膜の厚み測定は、分光々度計で測定した膜の透過率が干渉波を生じる様な比較的薄いものにあつては測定された隣りあう干渉波の山のピーク波長をそれぞれ λ_1 、 $\lambda_2 \mu\text{m}$ ($\lambda_1 > \lambda_2$) とし、 λ_1 での干渉数をNとすれば λ_2 での干渉数はN+1となるので、薄膜の屈折率をnとすれば、薄膜の厚み $d \mu\text{m}$ は次式で与えられる。

$$d = (\lambda_1 \times N) / (2 \times n)$$

$$N = \frac{\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}$$

又、干渉波が生じない比較的厚い薄膜にあつては、シヨツパー型膜厚計によつた。

実施例 1

攪拌器付50ℓステンレスポットに乳化剤としてフロラードFC-143(商品名; 3M社製)を0.3wt%を含む水を29.5ℓ入れフタをし、攪拌しながら窒素ガスを0.5MPaの圧力で満たし、更に排気する操作を5回繰り返す。

続いて容器を85℃に加熱し、温度が安定した後

7

テトラフロロエチレン (TFE) / ヘキサフロロプロピレン (HFP) / 弗化ビニリデン (VdF) が 20.3/74.2/5.5 モル% の割合の混合ガスを内部圧力が 0.3MPa になる迄圧入し、続いて排気する操作を 3 回繰返し、4 回目に 0.8MPa の内圧にする。攪拌を続けながら連鎖移動剤としてジエチルマロネート 2.95g、及び遊離性開始剤として過硫酸アンモニウムの 10wt% 水溶液 500g を圧入し重合を開始する。10 分間で内部の圧力が 0.1MPa 迄低下する様に攪拌速度を調整しながら、内部圧力が 0.7MPa 迄低下したら、TFE/HFP/VdF の比率が 49.4/18.4/31.8 モル% の混合ガスを圧力が 0.8MPa になる迄追添する操作を繰返す。14 回目の追添作業の後更にジエチルマロネートを 2.95g 追加し重合を続ける。重合時間が 310 分で排気を行ない攪拌を停止し、容器から分散液を取出す。得られた分散液に凝集剤として塩化マグネシウムを添加して凝集させ濾過により凝集物を取出し、水洗し、脱水を 7 回繰返した後、80°C で 15 時間真空乾燥することによりポリマーを得た。得られた共重合体の組成は、添加したモノマー及びリアクターから排気されたモノマーのマスバランスから TFE/HFP/VdF が 46.8/30.6/22.6 重量% と計算され、HFP と VdF の比は 1.35 : 1 であった。

得られた共重合体の物性は、ASTM D-1283-73 による 90°C、2.16kg 荷重に於けるフローレートは 0.68g/10 分であった。又、ASTM D-3418-75 による熱分析の結果、融点は観察されなかった。

この共重合体を巾 500mm の T ダイ及びキャストロール付取付機の付いた 25mm 押出機により、シリンドー部及びダイ部の温度を 200°C、キャストロール温度を 30°C にして、ダイリップ、引取速度を調整して 13μm のフィルムを作成した。このフィルムの屈折率はアツベの屈折計により 1.36 であった。

次いで、得られたフィルムを適当な大きさに切り取り、シワのない状態で周囲を固定し、この上に端面にエポキシ接着剤（昭和高分子樹脂製、アラルダイトラビッド）を塗布したアルミフレームを押し付け、1 時間硬化させ、フィルムとアルミフレームを接着させた。接着後、フレームの外側に

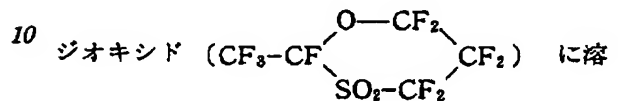
8

はみ出したフィルムを切り取り、フォトマスク用防塵カバーを作成した。

得られた防塵カバーの膜の光線透過率は、240nm で 90.5%、290~500nm で平均 94.0% であり、干渉波は観測されなかった。（第 1 図参照）

実施例 2

実施例 1 の重合体をパーフロロ 2-メチルー 1-オキシ-3-チアシクロヘキサン-3, 3-



解させ、この溶液をシリコン基板上にスピンコーターにて塗布し、乾燥させた。次いでアルミフレームの端面にエポキシ接着剤（昭和高分子樹脂製；アラルダイトラビッド）を塗布し、上記シリコン基板の膜と接着させ 1 時間硬化させた。

このものを水の中に浸し、30 分放置後基板をハク離させ水より取出し風乾させることにより、フレームにシワなく薄膜が張れた防塵カバーを得た。

得られた防塵カバーの膜は分光々度計により干渉波が観察され、240nm での光線透過率は平均 92.5%、290~500nm で平均 94.5% であった。又干渉波から膜厚みは 2.70μm であった。（第 2 図参照）

比較例 1

ニトロセルロース（旭化成工業樹脂製、HIG-20）を酢酸 n-ブチルに溶解させ、10wt% の溶液を調製した。

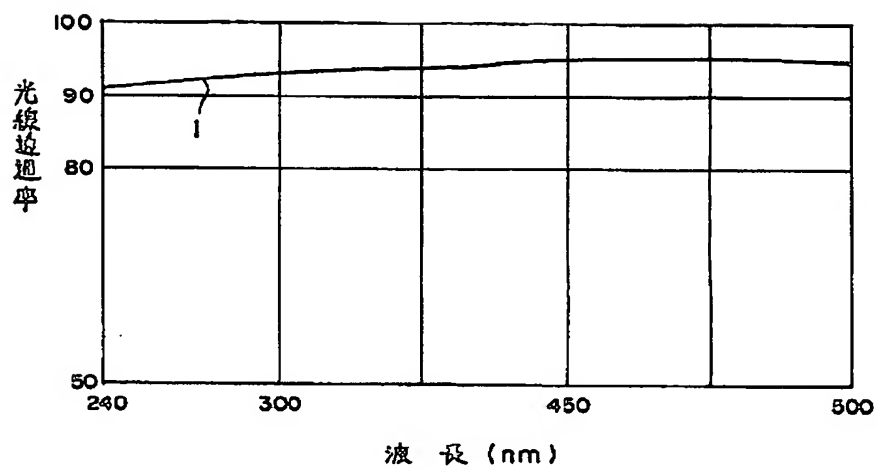
この溶液を使い、実施例 2 と同様の方法により防塵カバーを作製した。

得られた防塵カバーの薄膜は、膜厚み 2.861μm であり、干渉波が観測された。又、この膜の光線透過率は、240nm で 35% であり、350nm 付近での最大透過率は 98.2%、最低透過率は 84.8% で、平均 91.5% であった。又、290~450nm での平均透過率は 91.0% であった。（第 2 図参照）

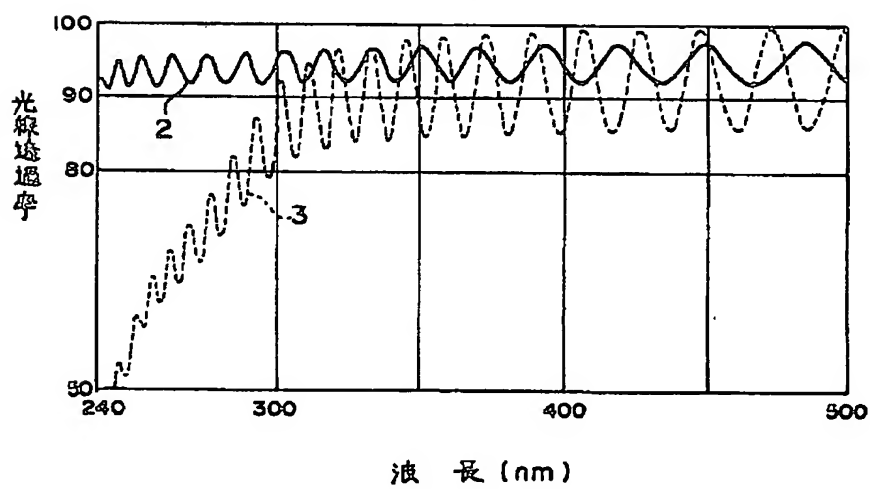
図面の簡単な説明

第 1 図は、実施例 1 の薄膜の分光々度計による光線透過率曲線、第 2 図は実施例 2 及び比較例 1 の薄膜の分光々度計による光線透過率曲線（2：実施例 2、3：比較例 1）を示すグラフである。

第1図



第2図



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-083032

(43)Date of publication of application : 11.05.1985

(51)Int.Cl.

G03F 1/00
H01L 21/30

(21)Application number : 58-189892

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 13.10.1983

(72)Inventor : FUKUMITSU YASUNORI
KONO MITSUO

(54) DUSTPROOF COVER FOR PHOTOMASK WITH SUPERIOR LIGHT TRANSMITTANCY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a dustproof cover for a photomask having superior light transmittancy by selecting a polymer absorbing no light, forming a thin film inhibiting scattering and reflection with the polymer, and fixing the film on a frame without creasing it.

CONSTITUTION: A tetrafluoroethylene-vinylidene fluoride copolymer having ≤ 1.42 refractive index is dissolved in methyl ethyl ketone to prepare a 20wt% soln. This soln. is coated on a silicon substrate by means of a spin coater, and it is dried to form a thin film on the substrate. An epoxy adhesive is applied to an Al frame, the frame is adhered to the thin film, and the adhesive is cured for 1hr. Thus, a dustproof cover for a photomask having superior light transmittancy in a wide range of far ultraviolet rays to ultraviolet rays can be obtd. The transmittance in 240W290nm is $\geq 90\%$, and the average transmittance in 290W 500nm is $\geq 93.5\%$. The thickness is about 10 μ m, and interference waves are not observed with a spectrophotometer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office